

## キラル(chiral)とアキラル(achiral)の区別

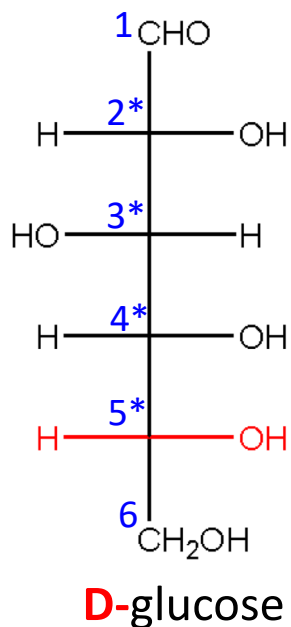
1. ゆのみ と きゆうす
2. Tシャツ と Yシャツ
3. 野球のグローブ と 実験室の軍手
4. カタツムリ と ナメクジ
5. *cis*-シクロヘキサン-1,2-ジオール と その *trans*-体

物体内に鏡面を置けるかどうか

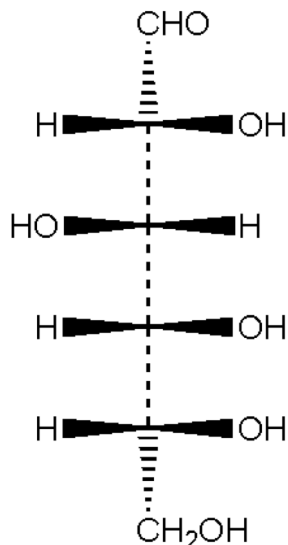


鏡像体と重なるかどうか

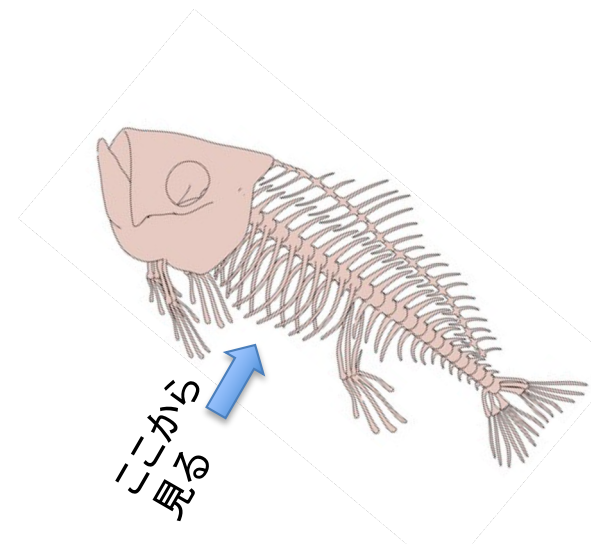
# 「Fischer投影式」 立体化学を表現する一つの方法



を見たら→



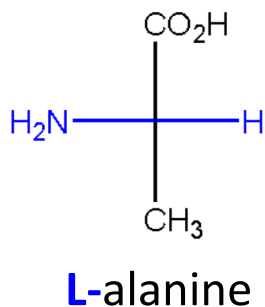
タイヤを立てて眺める



エビゾったアバラ骨

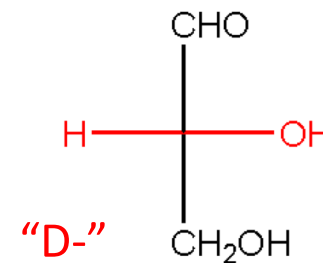
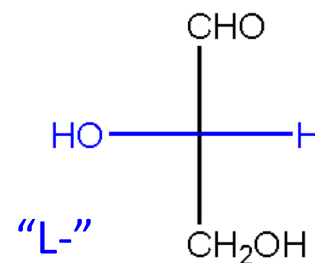
横の置換基は紙面手前、上下は紙面奥

カルボン酸やアルデヒドは、命名規則1番の炭素なので上



生体系では、L-アミノ酸、D-糖

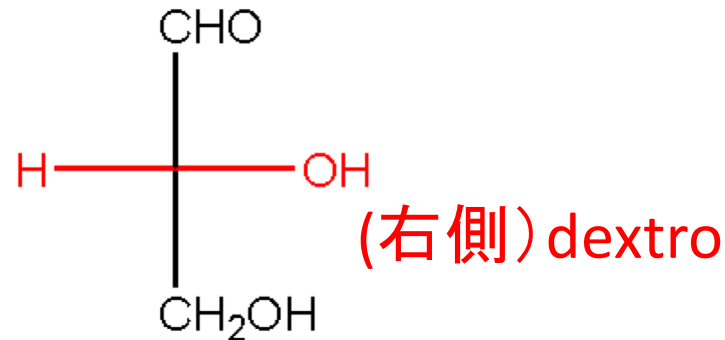
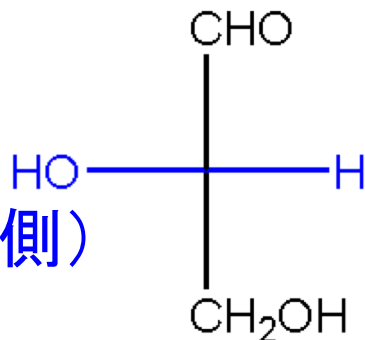
これはグリセルアルデヒドとの構造類似から相対命名された



# 「相対配置命名」: D-, L- は構造類推に基づく

ここで覚える

levo, left (左側)



“L-” は (-)-または *l*- 左旋性から

“D-” は (+)- または *d*- 右旋性から

この D-, L- は相対配置命名を明示するために大文字、立体 (nonitalic) で書く。

この *d*-, *l*- は旋光度の正 (+, 右回転)、負 (-, 左回転) の意味なので、*d*, *l*- は小文字、斜体 (*italic*) で書く。

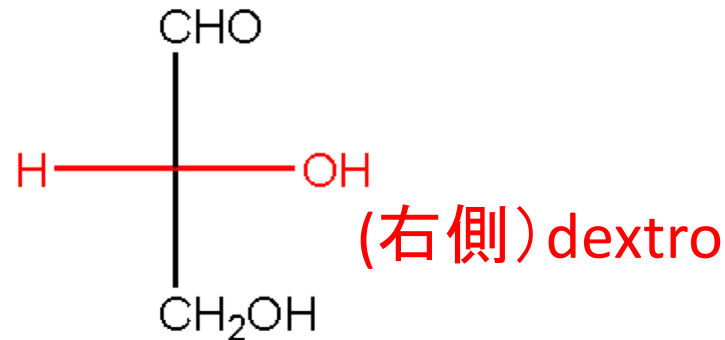
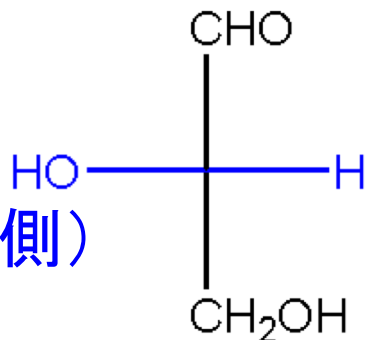
従って、D-, L- にはもはや実験的な旋光能の向きの意味はない。

キラル中心が多数あったり炭素原子以外が中心だったり、曖昧さを避けるために「絶対命名法」が必須

# 「相対配置命名」: D-, L- は構造類推に基づく

ここで覚える

levo, left (左側)



“L-” は (-)-または l- 左旋性から

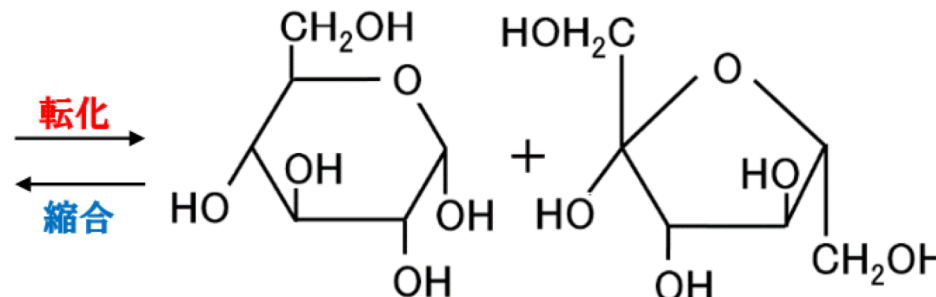
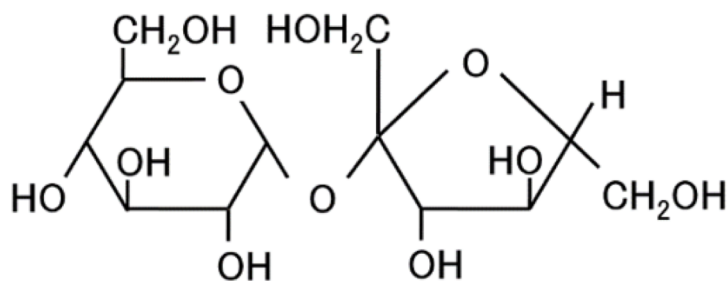
“D-” は (+)-または d- 右旋性から

## 転化糖の例:

以前の3年次学生実験の反応速度の課題

D-スクロース(シヨ糖)

D-グルコース(ブドウ糖) D-フルクトース(果糖)



(+)  $[\alpha]_D = +66.5^\circ$

(+)  $+52.3^\circ$

(-)  $-92.3^\circ$

等モル混合物は和が測定されて (-)

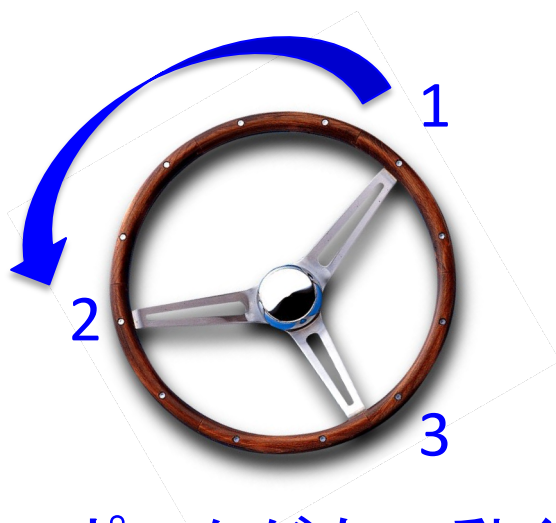
# 「絶対配置命名」: (R)-、(S)- 通常大文字,斜体



優先順位もっとも低位のもの  
(例えば H や lone-pair のことが多い):

紙面裏側に置く。

三枚花弁を上から覗き込む



動径スポークが左へ動く  
ハンドルを左に切る

**S** (sinister)



スポークが右へ動く  
ハンドルを右に切る

**R** (rectus, right)

ここで覚える

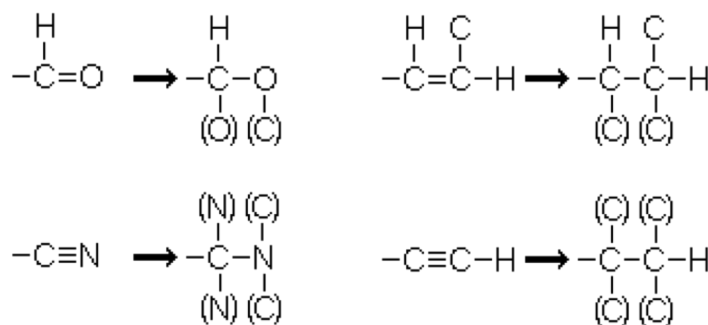
# 「絶対配置命名」: (R)-、(S)- 通常大文字,斜体

CIP ルール (Cahn Ingold Prelog)

RS命名やEZ命名のときの優先順位付けの規則

- (1) 原子番号が大きい方が優位
- (2) 前項で決まらないときは次の原子、次の次の原子、、、
- (3) 多重結合は結合の数だけ原子を重複して配置する
- (4) 同位体は質量数の大きい方が優位
- (5) EはZより優位、RはSより優位、(RR,SS)は(RS,SR)より優位

3) の例  
多重結合は  
頻繁に出会う



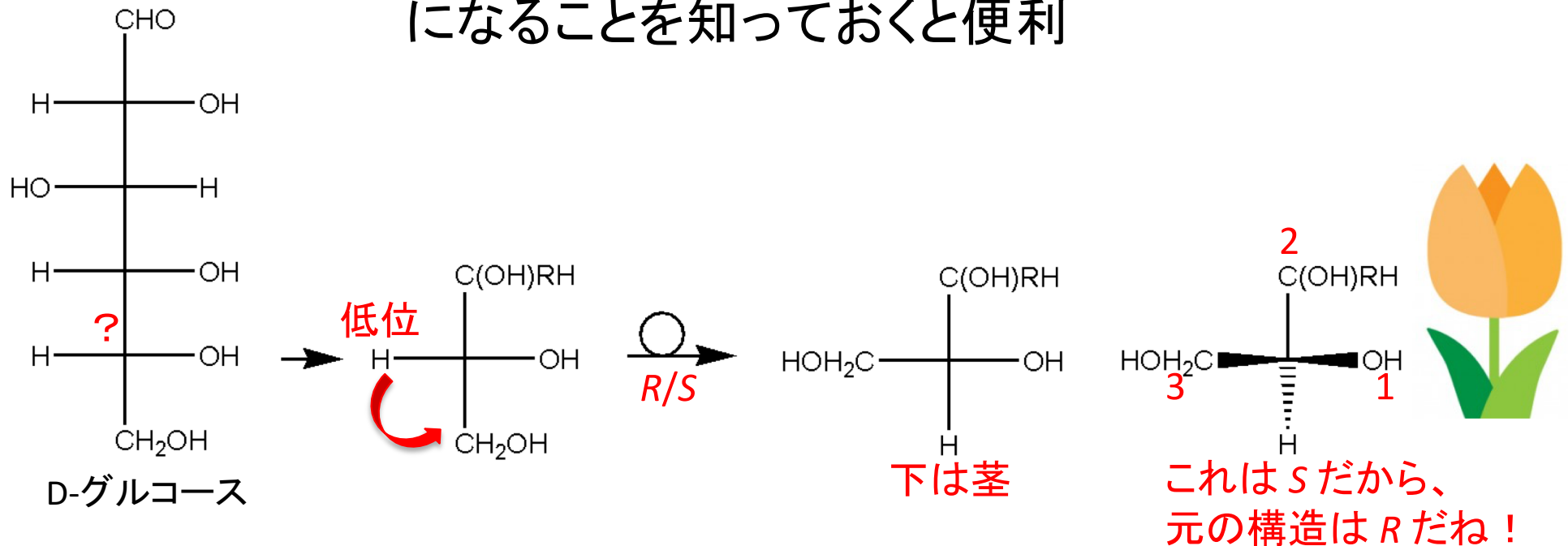
-Ph [6の次原子が6(6,6,1),6(6,6,1),6(0,0,0)]

> -C≡CH [6の次原子が6(6,6,1),6(0,0,0),6(0,0,0)]

「重複原子(virtual)の先には原子番号0の原子(ghost)を置く」

# 「絶対配置命名」: (R)-、(S)- 厳密かつ絶対的命名方法

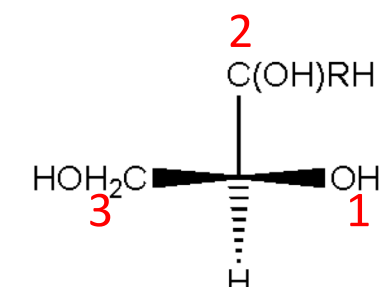
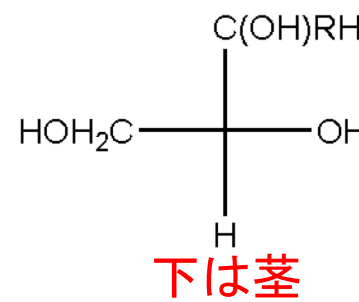
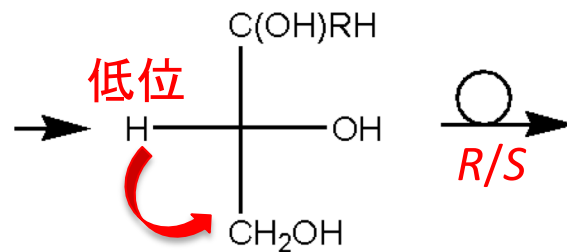
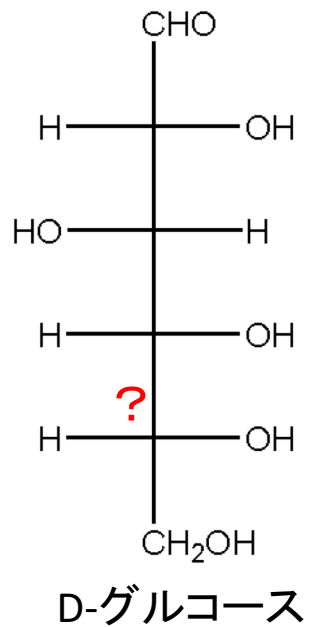
フィッシャー式もしくはリアルな立体構造表現では、  
任意の2つの基の入れ替えは、鏡像化つまり R と S の入れ替え  
になることを知っておくと便利



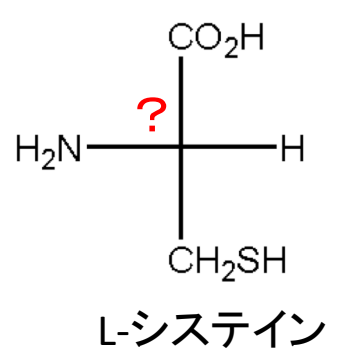
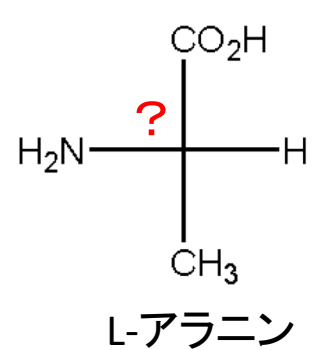
自分なりの見分け方のルーチンを確立しておくとも誤認が少ない。

# 「絶対配置命名」: (R)-、(S)- 厳密かつ絶対的命名方法

フィッシャー式もしくはリアルな立体構造表現では、  
任意の2つの基の入れ替えは、鏡像化つまり R と S の入れ替え  
になることを知っておくと便利



これは S だから、  
元の構造は R だね！



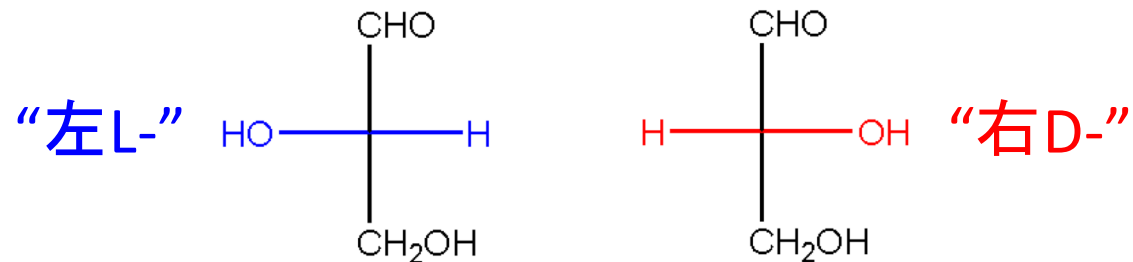
(R)-、(S)-は人為的なものであり、  
D-、L-とは、ましてや d-、l-とは一切関係がない。  
キラル中心が「保持」でも、R/S が入れ替わること  
さえある。



# 「絶対配置」: (R)-, (S)- / D-, L- どちらでも絶対構造表現可

Fischer は、19世紀末頃、

(-)-*l*- および (+)-*d*-グリセルアルデヒドの構造をそれぞれ**仮に**



と描いた。

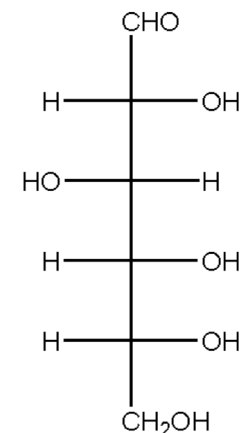
19世紀末頃は、まだ実際の立体構造が未定であった。

X線結晶構造解析学が確立して絶対構造を明らかにしたところ、

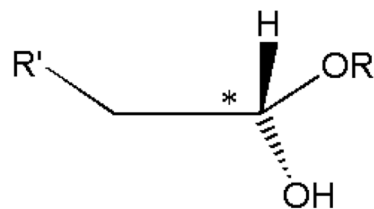
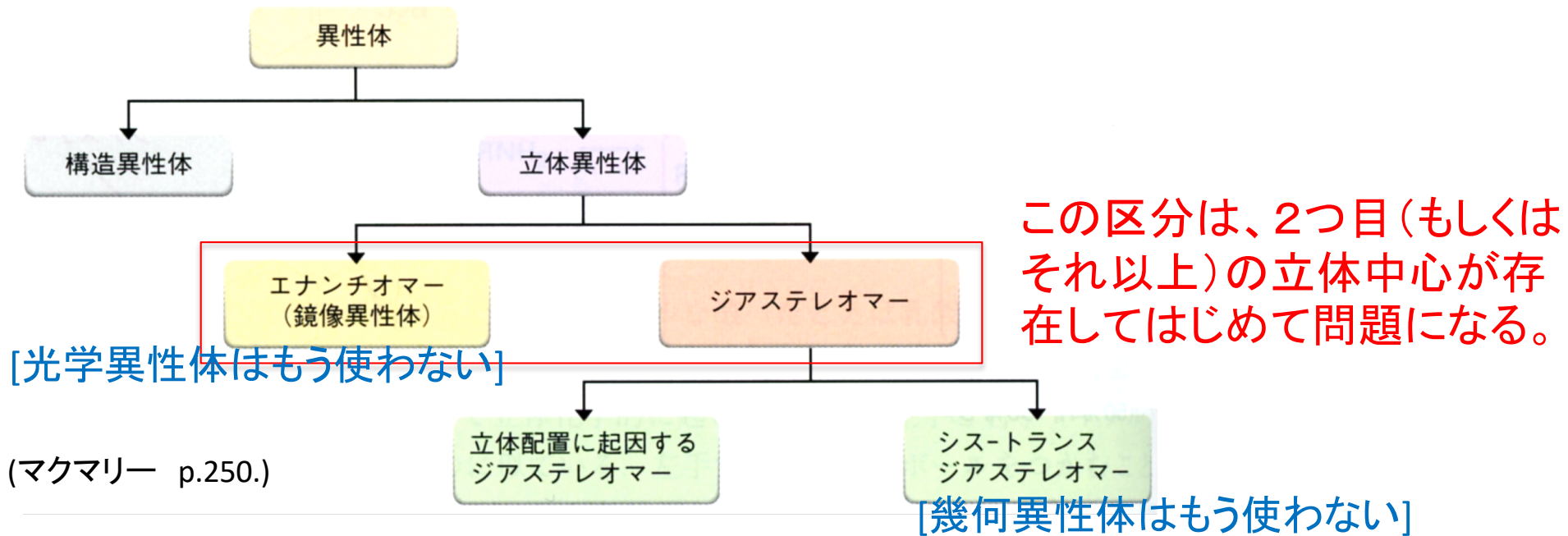
**Fischer構造が絶対構造と一致した。**

もし Fischer がこの博打に負けていたら、芋蔓式に L-, D-で命名された全ての論文中の構造式を書き換える必要があったところだ。

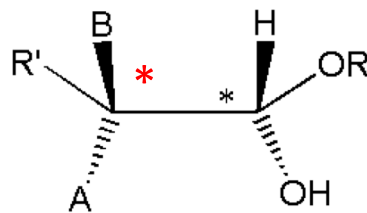
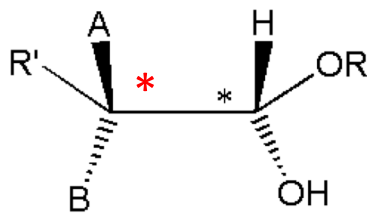
たとえば、D-グルコースを右図のように書くと、ちゃんと絶対構造と一致する。



# 「ジアステレオマー」とは

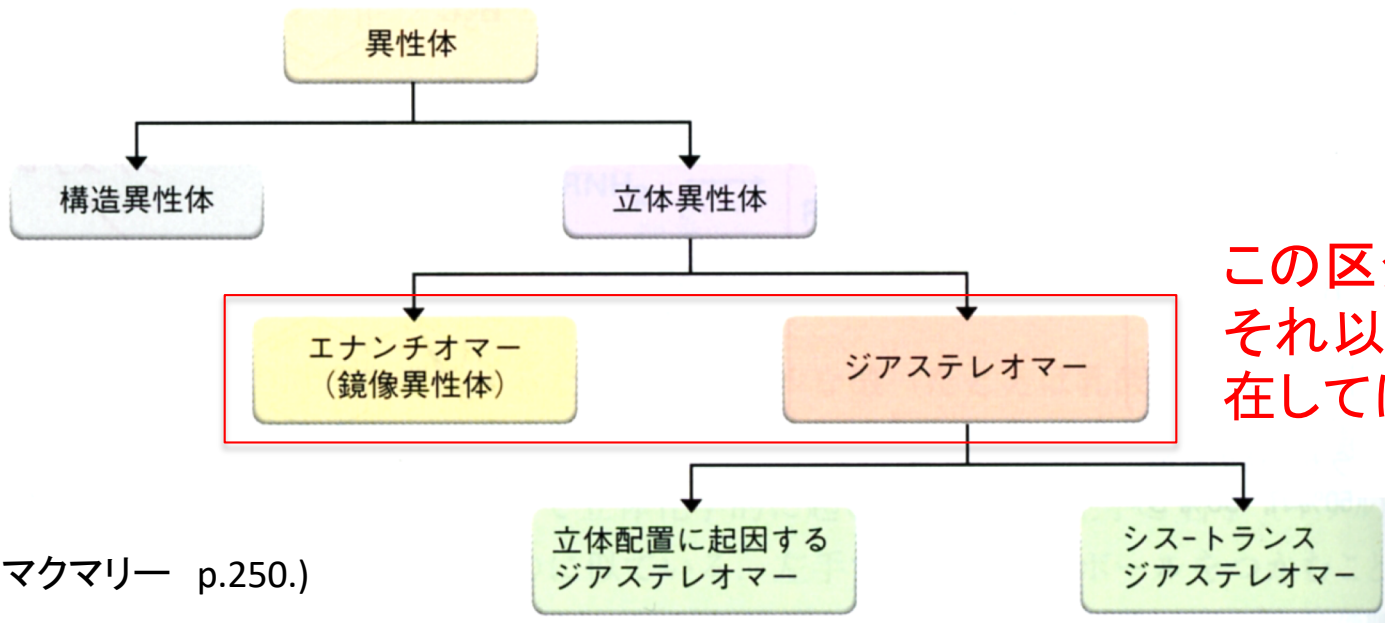


キラル中心1個  
このとき R/Sの反転体をエナンチオマー



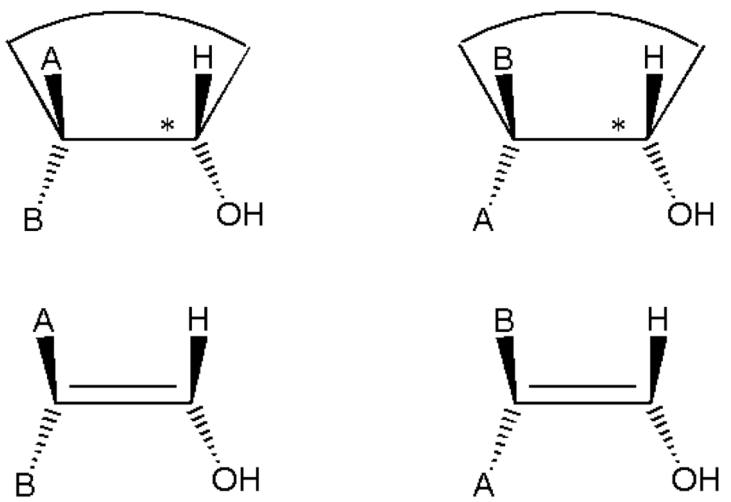
この両者はジアステレオマー  
このとき R/Sの反転は全4通りで、  
2組のエナンチオマー対になる  
(RR/SS の対および RS/SRの対)

# 「ジアステレオマー」とは



この区分は、2つ目(もしくはそれ以上)の立体中心が存在してはじめて問題になる。

(マクマリー p.250.)

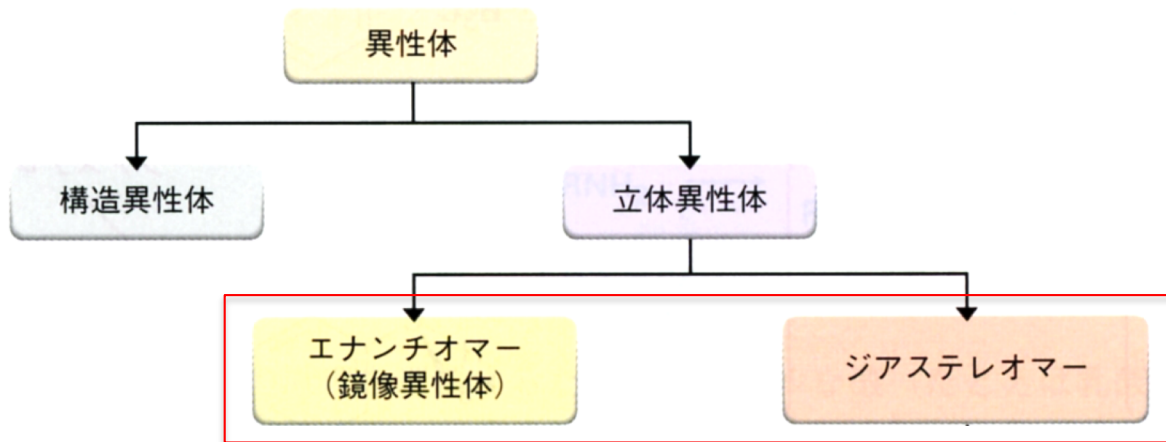


環を巻いても巻かなくても議論は不変  
ただし *cis / trans* という別名がある

「二員環」というのがあれば。。。  
議論は不変  
オレフィンの *cis / trans*

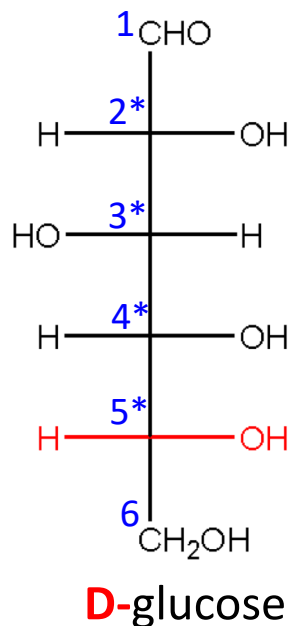
ジアステレオマー下の2つの区分は本質的でない

# 「ジアステレオマー」とは

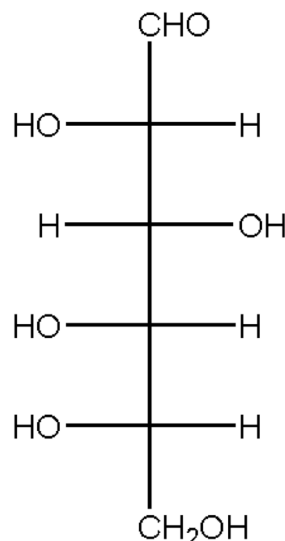


この区分は、2つ目(もしくはそれ以上)の立体中心が存在してはじめて問題になる。

(マクマリー p.250.)



全ての\*で  
反転させる  
(左右入替)



**L-glucose** と呼ばれる  
エナンチオマー

1、2、3箇所だけ反転させたら？

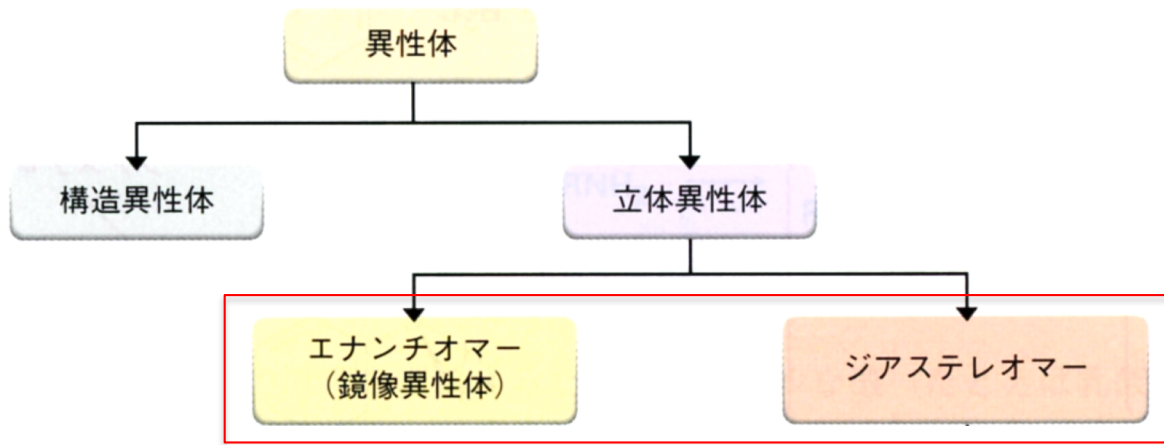
エナンチオマーでない立体異性体なのでこれらは全てジアステレオマー  
例えばマンノース、ガラクトース、、、

D-glucoseのジアステレオマーは  
幾つある？

$$2^4 - 1 - 1 = 14 \text{ 個}$$

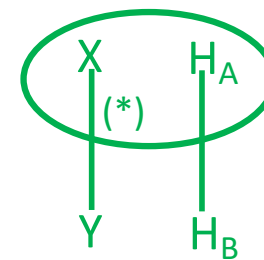
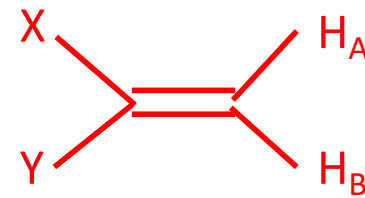
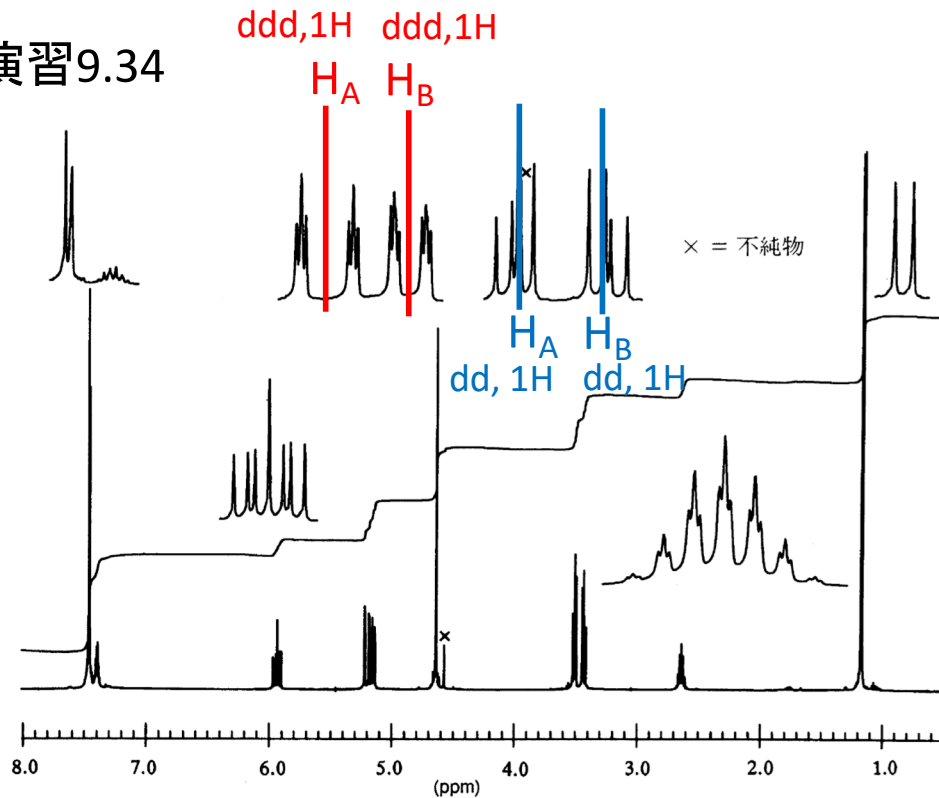
全構造    自分自身    エナンチオマー

# 「ジアステレオマー」とは



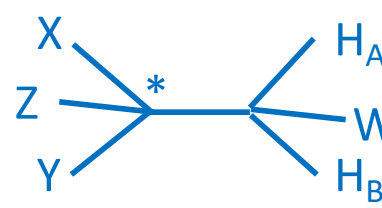
この区分は、2つ目(もしくはそれ以上)の立体中心が存在してはじめて問題になる。

演習9.34



AとBの関係は  
ジアステレオトピック

↓  
化学的等非等価になる  
異なるChemical Shift



Chiral Center の近くの  
メチレンがクサイ